

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275179

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C07D401/12
C07D235/18
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2001-076199

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2001

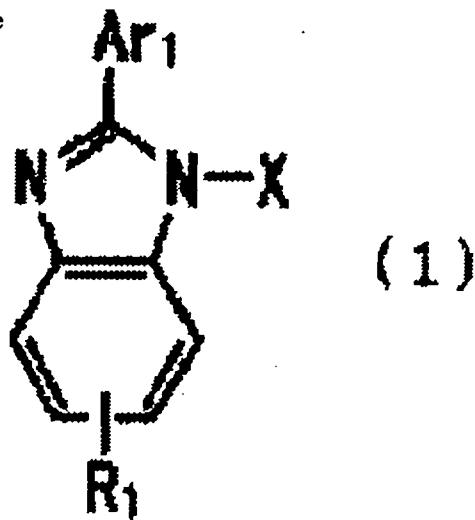
(72)Inventor : KIMURA TOSHIHIDE
MIKI TETSUZO

(54) BENZIMIDAZOLE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for an organic electroluminescent element having excellent hole inhibition effect and electron injection effect to a luminescent layer and giving a stable amorphous thin film.

SOLUTION: A benzimidazole derivative expressed by general formula (1) is used as a material for organic electroluminescent element.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275179

(P2002-275179A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マーク (参考)

C 07 D 401/12

C 07 D 401/12

3 K 0 0 7

235/18

235/18

4 C 0 6 3

C 09 K 11/06

6 9 0

C 09 K 11/06

6 9 0

H 05 B 33/14

H 05 B 33/14

B

33/22

33/22

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2001-76199 (P2001-76199)

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地 2

(72) 発明者 木村 俊秀

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化
学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 三木 鉄藏

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化
学工業株式会社筑波研究所内

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00

4C063 AA01 BB09 CC26 DD14 DD15

DD16 EE10

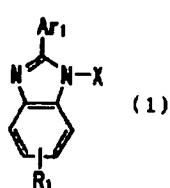
(54) 【発明の名称】 ベンゾイミダゾール誘導体および有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 優れた正孔阻止の効果および発光層への
電子注入効果を有し、安定なアモルファス薄膜を生成す
る、有機電界発光素子材料を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) で表されるベンゾイミダゾ
ール誘導体を、有機電界発光素子材料として使用する。

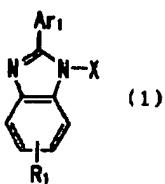
【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるベンゾイミダゾール誘導体。

【化1】

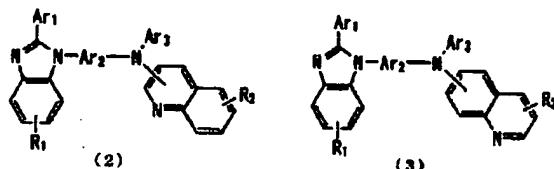


[式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個

で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基（この芳香族複素環基が置換したことによって一般式(1)全体が対称形になる場合を除く）を表す。】

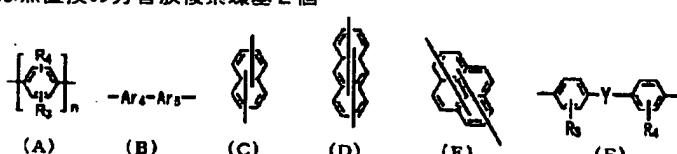
【請求項2】 キノリル基を有する一般式(2)または一般式(3)で表される請求項1記載のベンゾイミダゾール誘導体。

【化2】



[式中、R₁は前記した定義と同一の基を表し、R₂はR₁と独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は前記した定義と同一の基を表し、Ar₂は次の(A)～(F)で表される2価基を表し、

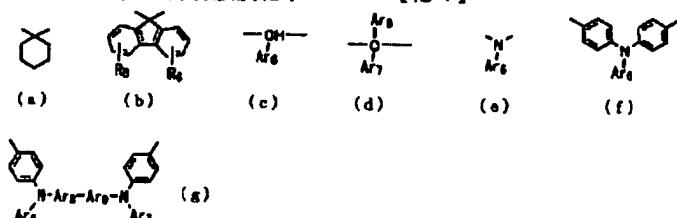
【化3】



(式中、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、nは1～5の整数を表し、Ar₄、Ar₅は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素

基を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換のメチレン基、または次の(a)～(g)で表される2価基を表す。)

【化4】



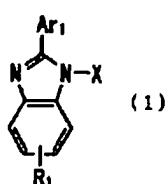
(式中、R₅、R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基を表し、Ar₆、Ar₇はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Ar₈、Ar₉はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

Ar₃は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノフェニル基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。】

【請求項3】 一対の電極とその間に挟まれた少なくと

も一層の有機層を有する有機電界発光素子が、少なくとも一つの有機層の構成材料として下記一般式(1)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

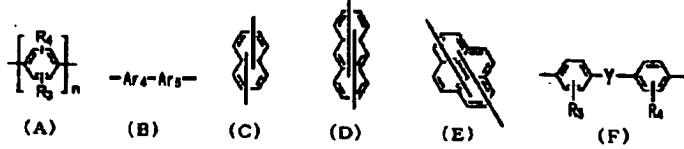
【化5】



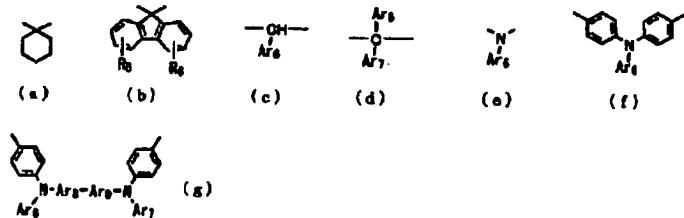
[式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ア

ルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基（この芳香族複素環基が置換したことによって一般式（1）全体が対称形になる場合を除く）を表す。】

【請求項4】 前記した少なくとも一層の有機層が、下



（式中、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、nは1～5の整数を表し、Ar₄、Ar₅は置換もしくは無置換の芳香族炭化水



（式中、R₅、R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基を表し、Ar₆、Ar₇はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Ar₈、Ar₉はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。）

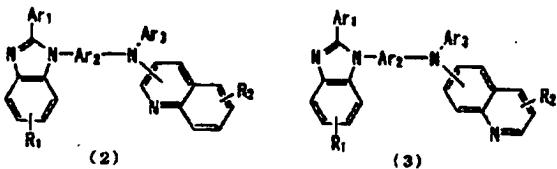
Ar₃は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノフェニル基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。】

【請求項5】 前記した少なくとも一層の有機層が正孔阻止層であることを特徴とする請求項3または請求項4記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記した少なくとも一層の有機層が電子輸送層であることを特徴とする請求項3または請求項4記載の有機電界発光素子。

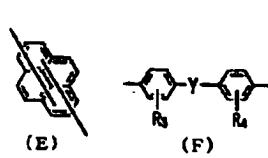
記一般式（2）または（3）で表されるキノリル基を有するベンゾイミダゾール誘導体であることを特徴とする請求項3記載の有機電界発光素子。

【化6】



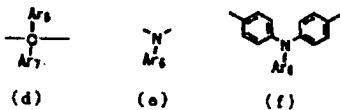
〔式中、R₁は前記した定義と同一の基を表し、R₂はR₁と独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は前記した定義と同一の基を表し、Ar₂は次の（A）～（F）で表される2価基を表し、

【化7】



素基を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換のメチレン基、または次の（a）～（g）で表される2価基を表す。）

【化8】



【請求項7】 少なくとも一層の有機層が発光層であり、前記発光層が正孔輸送層か電子輸送層を兼ねていることを特徴とする請求項3～請求項4記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電界発光素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、電荷の一部が発光層を通り抜けてしまうことによる効率低下が問題となる。これに対し、発光層での電荷再結合の確率を向上させる目的や、任意の有機層における発光を得る目的のために正孔阻止層や電子阻止層を挿入することが提案されている。

【0003】正孔阻止層に適した化合物はこれまでに、トリアゾール誘導体（特開平7-41759）、アルミニウム混合配位子錯体、アルミニウム二核錯体（特開平11-40367）などが提案されている。またバソクプロインを正孔阻止層として用いて正孔輸送層を発光させる試み（MRS 98 Spring Meeting G2. 1, 1998）がなされている。しかし、いずれの材料も膜の安定性が不足していたり正孔を阻止する機能が不十分であったりして、満足な素子特性が得られていなかった。

【0004】

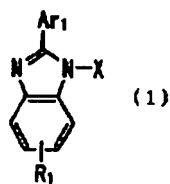
【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機電界発光素子に適用した時に正孔阻止の効果および発光層への電子注入効率を向上させる効果を有しており、しかも安定なアモルファス薄膜を生成して、高効率、高耐久性の有機電界発光素子を形成する有機電界発光素子材料を提供することを目的としている。

【0005】

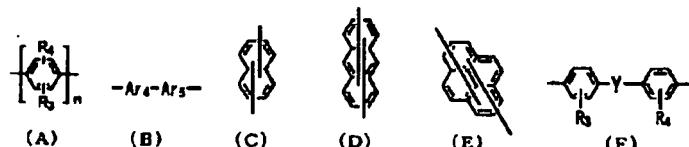
【課題を解決するための手段】本発明者らは新規なベンゾイミダゾール誘導体が正孔阻止の効果および発光層への電子注入効率を向上させる効果を有しており、しかも安定なアモルファス薄膜を生成することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一般式（1）で表されるベンゾイミダゾール誘導体である。

【0006】

【化9】



【0007】〔式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は置換もしくは無置換の



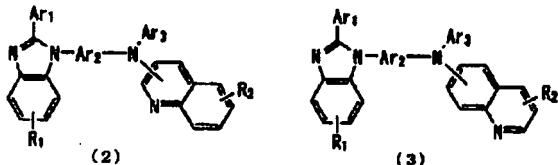
【0012】（式中、R₃、R₄はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換のメチレン基、または次の（a）～（g）で表される2価基を表す。）

芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Xは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基2個で置換されたアミノ基を有する置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基（この芳香族複素環基が置換したことによって一般式（1）全体が対称形になる場合を除く）を表す。】

【0008】さらに本発明は、キノリル基を有する一般式（2）または一般式（3）で表されるベンゾイミダゾール誘導体である。

【0009】

【化10】



【0010】〔式中、R₁は前記した定義と同一の基を表し、R₂はR₁と独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表し、Ar₁は前記した定義と同一の基を表し、Ar₂は次の（A）～（F）で表される2価基を表し、

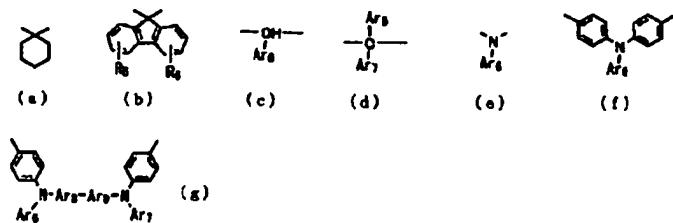
【0011】

【化11】

換もしくは無置換のメチレン基、または次の（a）～（g）で表される2価基を表す。）

【0013】

【化12】



【0014】(式中、R₅、R₆はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基を表し、Ar₆、Ar₇はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の脂肪族環式炭化水素基を表し、Ar₈、Ar₉はそれぞれ独立に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。)

Ar₃は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノフェニル基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表す。】

以上のベンゾイミダゾール誘導体の定義において使用されている、アリール基、芳香族炭化水素基が縮合多環基を含むことはいうまでも無い。また同様に、芳香族複素環基が複数の環が縮合した複素環基を含むことはいうまでも無い。

【0015】また本発明は、一般式(1)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層の構成材料に使用したことと特徴とする有機電界発光素子であり、さらに一般式(2)または一般式(3)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層の構成材料に使用したことを特徴とする有機電界発光素子である。

【0016】本発明の有機電界発光素子では、前記した一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層は、正孔阻止層として作用することができる。正孔阻止層の構成材料として、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を使用することにより、正孔が電子輸送層に注入されることを抑制できるという作用を有する。従って、従来の材料に比べ正孔のブロッキング性および電子輸送性に優れるので、素子の効率が向上すると共に耐久性が向上する。

【0017】本発明の有機電界発光素子では、前記した一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層は、電子輸送層として作用することができる。電子輸送層の構成材料として、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を使用することによって、電極から注入された電子を発光領域まで効率よく輸送できる。また、電子輸送層の構成材料として、エネルギーギャップの小さい本発明の材料を用いることにより、電子輸送層から発光層への電子注

入効率が向上する。

【0018】本発明の有機電界発光素子では、前記した一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層は、発光層として作用することができる。発光層の構成材料として、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表されるベンゾイミダゾール誘導体を使用する場合、この発光層が正孔輸送層または電子輸送層を兼ねていることが特徴であり、構成が簡単で製造の容易な有機電界発光素子を実現できる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のベンゾイミダゾール誘導体の具体的な化合物を例示すると、次の通りである。

(1) 1-[4'-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(2) 1-[4'-(N-フェニル-N-キノリン-6-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(3) 1-[6-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)ピレン-1-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(4) 1-[4-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)フェニル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(5) N-[4-(2-フェニルベンゾイミダゾール-1-イル)ビフェニル-1-イル]-N-[4-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)アニリン

(6) 1-[5-(N,N-ジ(1-ナフチル)アミノ)アントラセン-1-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(7) 1-ビレニル-2-(1-ナフチル)ベンゾイミダゾール

(8) 1-(3-キノリル)-2-(1-アントラニル)ベンゾイミダゾール

(9) 1-[4'-(N-フェニル-N-イソキノリン-4-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(10) 1-[4'-(N-フェニル-N-カルバゾール-3-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

(11) 1-[4'-(N-(4-メチルフェニル)-N-(6-メチルキノリン-3-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

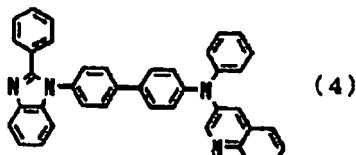
(12) 9-[4-(2-フェニルベンゾイミダゾール-1-イル)フェニル]-9-[4-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)フェニル]フルオレン
(13) 1-[4-(N,N-ビス(3-キノリル)アミノ)フェニル]-2-フェニルベンゾイミダゾール

【0020】以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明する。

【実施例】(実施例1) 1-[4'-(N-フェニル-N-キノリン-3-イルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール(化合物(4))の合成

【0021】

【化13】



【0022】1-[4'-(N-フェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]-2-フェニルベンゾイミダゾール
3.0 g、3-プロモキノリン1.7 g、炭酸カリウム1.5 g、銅粉0.12 g、n-ヘプタデカン30mLを混合し、窒素雰囲気下にて約40時間加熱還流攪拌した。反応生成物をトルエン200mLで抽出し、不溶分を遠別した。濾液を濃縮して得られた粗生成物を、シリ(表1)

	仕事関数	電子親和力
本発明実施例1の化合物(4)	6.0 eV	3.1 eV
代表的な正孔輸送材料(化合物(5))	5.5 eV	2.5 eV

【0026】表1に示したように、本発明のベンゾイミダゾール誘導体は従来の代表的な正孔輸送材料より明らかに高い仕事関数を有しており、正孔阻止材料として適正である。しかも本発明のベンゾイミダゾール誘導体は電子親和力が高いことから、発光層への電子注入において高い効率が得られるという効果を有する。

【0027】(実施例3)実施例1の本発明のベンゾイミダゾール誘導体(化合物(4))について、DSC(示差走査熱量計、マックサイエンス製)による熱分析を実施したが、結晶の溶融による吸熱ピーク(融点)は観測されなかった。また、この化合物の蒸着膜と汎用の正孔輸送材料である α -NPD(化合物(6))の蒸着膜を25°Cで保存したところ、 α -NPDの蒸着膜が1カ月以内に結晶化して白濁したのに対し、化合物(4)の蒸着膜は2カ月経過後も変化せず透明だった。これらの結果より、本発明のベンゾイミダゾール誘導体によって非常に安定なアモルファス薄膜が得られるという効果が明らかになった。

【0028】

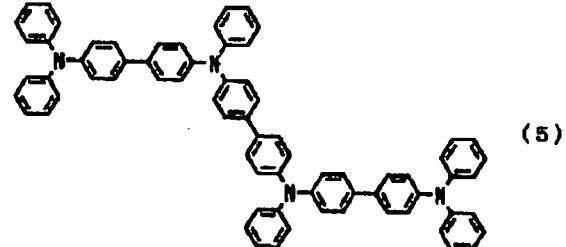
【化15】

カゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製によって得られた淡黄色粉体は2.4 gで、収率は6.2%、融点は110~130°Cであった。得られた淡黄色粉体についてマススペクトルで分析したところ、化合物(4)に相当する分子量565のメインピークが検出された。以上のマススペクトル分析の結果から、化合物(4)の構造を同定した。

【0023】(実施例2)実施例1の本発明のベンゾイミダゾール誘導体(化合物(4))について、表面分析装置AC1(理研計器製)で仕事関数を測定し、吸収スペクトルから求めたバンドギャップを用いて電子親和力を決定した。さらに、これらの値を代表的な正孔輸送材料である化合物(5)と比較して【表1】に示した。

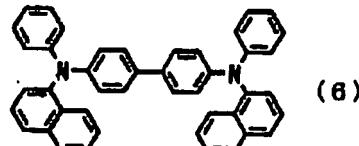
【0024】

【化14】



【0025】

【表1】



【0029】(実施例4)ガラス基板上にITO透明電極膜を陽極として形成し、その上に順次、正孔輸送層兼発光層として化合物(5)を50nm、正孔阻止層として本発明のベンゾイミダゾール誘導体(化合物(4))を25nm、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウムを25nm、陰極としてAlを100nm製膜し、有機電界発光素子を作製した。有機層および陰極の製膜は10~4Paの真空中で行った。作製した素子に電圧を印加したところ、10V印加時に108mA/cm²の電流が流れ、青色の発光が得られた。発光輝度は72cd/m²であった。

【0030】(比較例1)正孔阻止層としてバソクブロインを使用したことを除いては、実施例4と同様の方法により有機電界発光素子を作製した。作製した素子に電圧を印加したところ、14V印加時に94mA/cm²

の電流が流れ、青色の発光が得られた。発光輝度は 41 cd/m^2 であった。

【0031】実施例4と比較例1の結果より、実施例4の本発明のベンゾイミダゾール誘導体（化合物（4））を使用した有機電界発光素子の電圧電流特性、電流輝度特性は共に比較例の有機電界発光素子よりも優れており、高効率であった。

【0032】

【発明の効果】本発明のベンゾイミダゾール誘導体は正孔阻止の効果および発光層への電子注入効率を向上させる効果を有しており、しかも安定なアモルファス薄膜を形成する。したがって本発明のベンゾイミダゾール誘導体を使用することにより、安定かつ高効率な発光が可能な有機電界発光素子を作製できるという効果を有する。